

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-017425

(43)Date of publication of application : 19.01.1996

(51)Int.Cl.

H01M 4/06

B21B 3/00

C22C 18/00

C22F 1/16

H01M 4/42

(21)Application number : 07-013815

(71)Applicant : FUJI ELELCTROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 31.01.1995

(72)Inventor : NAKAGAWA YOSHITERU

YASUMURA TAKAAKI

MATSUI KAZUO

MURAKOSHI MITSUO

MURATA CHIIHIRO

(30)Priority

Priority number : 06 89675 Priority date : 27.04.1994 Priority country : JP

(54) NEGATIVE ELECTRODE ZINC CAN FOR BATTERY AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a negative electrode zinc can having good corrosion resistance and mechanical strength without adding lead, cadmium and mercury, which are called environmentally harmful, and to provide a method of manufacturing this negative electrode zinc can.

CONSTITUTION: A negative electrode zinc can is formed of a zinc base alloy containing 0.004 to 0.800wt.% indium also containing 0.002 to 0.500wt.% zirconium, and further without intentionally containing a harmful substance such as mercury, cadmium and lead. In a method of manufacturing the negative electrode zinc can, by performing hot rolling the zinc base alloy in a 270 to 370° C temperature range, the indium can be added to 0.800wt.%.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-17425

(43) 公開日 平成8年(1996)1月19日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/06	Q			
B 2 1 B 3/00	L			
C 2 2 C 18/00				
C 2 2 F 1/16	B			
H 0 1 M 4/42				

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平7-13815	(71) 出願人	000237721 富士電気化学株式会社 東京都港区新橋5丁目36番11号
(22) 出願日	平成7年(1995)1月31日	(72) 発明者	中川 吉輝 東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気 化学株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平6-89675	(72) 発明者	安村 隆明 東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気 化学株式会社内
(32) 優先日	平6(1994)4月27日	(72) 発明者	松井 一雄 東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気 化学株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	井原士 一色 健輔 (外2名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池の負極亜鉛缶及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 環境上有害とされる鉛、カドミウム、水銀を添加せずに良好な耐食性と機械的強度を有する負極亜鉛缶及びその製造方法を提供する。

【構成】 インジウムを0.004~0.800重量%含有するとともに、ジルコニウムを0.002~0.500重量%含有し、かつ水銀やカドミウムおよび鉛といった有害物質を有意に含有していない亜鉛基合金からなる。また、亜鉛基合金の熱間圧延を270~370℃の温度範囲で行うことによりインジウムを0.800重量%迄添加することを可能にした負極亜鉛缶の製造方法を提供した。

(2)

特開平8-17425

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 インジウムを0.004～0.800重量%含有するとともに、ジルコニウムを0.002～0.500重量%含有し、かつ水銀やカドミウムおよび鉛といった有害物質を有意に含有していない亜鉛基合金からなることを特徴とする電池の負極亜鉛缶。

【請求項2】 インジウムを0.004～0.800重量%含有するとともに、ジルコニウムを0.003～0.500重量%含有し、さらにアルミニウムを0.001～0.150重量%含有し、かつ水銀やカドミウムおよび鉛といった有害物質を有意に含有していない亜鉛基合金からなることを特徴とする電池の負極亜鉛缶。

【請求項3】 インジウムを0.004～0.800重量%含有するとともに、ジルコニウムを0.003～0.500重量%含有し、さらにシリコンを0.001～0.200重量%含有し、かつ水銀やカドミウムおよび鉛といった有害物質を有意に含有していない亜鉛基合金からなることを特徴とする電池の負極亜鉛缶。

【請求項4】 インジウムを0.004～0.800重量%含有するとともに、ジルコニウムを0.003～0.500重量%含有し、さらにニッケルを0.002～0.270重量%含有し、かつ水銀やカドミウムおよび鉛といった有害物質を有意に含有していない亜鉛基合金からなることを特徴とする電池の負極亜鉛缶。

【請求項5】 亜鉛材料を溶解し、引き続いて鋳造、熱間圧延、ペレット打ち抜き、インパクト成型の工程を経て乾電池用の負極亜鉛缶を製造する方法において、該亜鉛材料として純亜鉛にインジウムを0.004～0.800重量%及びジルコニウムを0.002～0.500重量%含有し、かつ水銀やカドミウムおよび鉛といった有害物質を有意に含有していない亜鉛基合金を用い、該熱間圧延を270～370℃の温度範囲で行うことを特徴とする電池の負極亜鉛缶の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、微量金属を添加した亜鉛基合金からなり有底円筒形に成形された電池用負極亜鉛缶及びその製造方法に関し、特に、水銀やカドミウムおよび鉛といった有害物質を添加せずに高性能な負極亜鉛缶を実現する技術に関する。

【0002】

【従来の技術】

【負極亜鉛缶の製造方法】よく知られているように、マンガン電池に使用されている負極亜鉛缶はつぎのような一連の工程で製造されている。

①…亜鉛地金に後述する適宜な微量金属を添加して溶解する。

②…溶解した亜鉛基合金を連続鋳造し、連続した帯状体を得る。

③…連続鋳造された帯状体を200～250℃の温度範

囲のもとで連続熱間圧延して、所定厚みの板状体を得る。

④…圧延された板状体から所定寸法の円形または六角形などのペレットを打ち抜く。

⑤…ペレットを金型内にセットしてパンチで衝撃的に加圧し、有底円筒形に成形する（衝撃後方押し出し法）。

⑥…有底円筒形に成形された亜鉛缶の開口部分を切断して、円筒の高さ寸法を揃える。

例えば単一形マンガン電池の負極亜鉛缶の場合、圧延工程③では板状体の厚みを約5.2mmとし、打ち抜き工程④で直径30mmの円形ペレットを打ち抜き、成缶工程⑤で外径31.4mmで肉厚0.5mmの有底円筒形に成形し、高さ切断工程⑥で円筒の高さを53.5mmにする。

【0003】〔負極亜鉛缶およびその材料に要求される諸特性〕連続熱間圧延工程③および衝撃後方押し出し法による成缶工程⑤において、材料の圧延加工性あるいは塑性加工性（展延性）が十分でないと、材料に亀裂やヒビあるいはバリ等が生じ、その後の加工に支障をきたす。ヒビ割れなどの不良を生じないで歩留り良く円筒缶に成形できることが基本的な必須の要件である（これを加工性と称する）。

【0004】完成した負極亜鉛缶はつぎに電池の組み立てラインに進み、正極やセパレータおよび電解液などをこの缶内に収納し、さらに正極端子板と封口ガスケットを缶の開口部にはめ込んで缶を密封する。ここで亜鉛缶の缶としての機械的強度が低過ぎると、電池組み立て中および後に缶が変形してしまい、さまざまな不都合を生じる。そのため、成缶後の亜鉛缶にはある程度以上の機械的強度が必要である。この成缶後の強度は前記の塑性加工性（展延性）と相反する関係にある。

【0005】完成した電池では負極亜鉛缶は内部の電解液と常時接しているが、電池の保存中の自己放電を防止するために、亜鉛缶は電解液に対して十分な耐食性を備えていなければならない。

【0006】以上のように、電池の負極亜鉛缶には、塑性加工性と成缶後の機械的強度と電解液に対する耐食性といった特性が要求される。これらの特性には、亜鉛基合金の組成だけでなく、前記製造プロセスにおける溶解工程①の溶解温度、鋳造工程②の鋳型の温度、圧延工程③の温度と圧延率、ペレット打ち抜き工程④の温度、成缶工程⑤の温度と加工率（これらをプロセスファクターと呼ぶ）などの要因も係わっている。特にプロセスファクターである温度は、一般に200～250℃といった範囲にコントロールされている。

【0007】〔亜鉛基合金の添加金属〕前記の加工性、機械的強度、耐食性などの諸特性を向上させるために、従来のマンガン電池では0.15重量%程度の鉛と0.05重量%程度のカドミウムを添加した亜鉛基合金で負極亜鉛缶を構成し、また亜鉛缶表面をアマルガム化していた。ところが周知のように、電池の構成材料から有害

(3)

特開平 8-17425

3

物質をできるだけ排除するという技術思想の下で、まず無水銀化が達成され、つぎにカドミウムの非使用が達成された。つまり、古くから使われてきた特性向上効果の大きな添加金属を排除し、しかも電池の性能を低下させない、という技術改良が重ねられてきている（例えば特開昭 61-273861号、特公平 4-30712号、特開平 4-198441号など）。

【0008】しかし最近のマンガン電池においても、負極亜鉛缶には 0.4 重量%程度の鉛が依然として含まれているのが実情であり、この鉛の添加を廃止することがつぎの技術課題となっている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

【純亜鉛で形成した亜鉛缶の試作評価】 0.4 重量%の鉛を含み良好な特性を示す従来の負極亜鉛缶に対し、純亜鉛の缶を試作して比較評価した。

【0010】亜鉛純度が 99.9986 重量%の地金を原料とし、他の金属をまったく添加せずに前述した製造プロセスで亜鉛缶を製作する。その際にプロセスファクター（溶解工程①の溶解温度、鋳造工程②の鋳型の温度、圧延工程③の温度と圧延率、ペレット打ち抜き工程④の温度、成缶工程⑤の温度と加工率）を適宜に変化させて試作を繰り返す。そして、欠陥のない缶を歩留り良く成形できるという基本の要件（塑性加工性）を満たす範囲で、プロセスファクターを変えた試作品を作り、それぞれの試作品について成缶後の機械的強度および電解液に対する耐食性を以下の条件で調べ、従来品と比較した（比較試験は単一形マンガン電池用の負極亜鉛缶について行った）。

【0011】（a）…成形した缶の外側中央部から 20mm 角の試料片を切り出し、試料片のビッカース硬度を各 5 点測定し、10 個のサンプルについての平均値を求めた。これを機械的強度の評価とした。

【0012】（b）…耐食性の評価としては、同様に切り出した 10mm 角の試料片を電解液に一定期間浸した後の腐食減量を測定し、10 個のサンプルについての平均値を求めた。なお電解液は $ZnCl_2$ （26.4 重量%）と NH_4Cl （2.2 重量%）を含む pH=4.7 の水溶液である。また放置期間は 20 日で、雰囲気温度は 45℃である。

【0013】その結果、鉛を添加している従来品の硬度が HV45 であったのに対し、純亜鉛の試作品の硬度は最大値で HV37 であった。また従来品の腐食減量が $0.93 mg/cm^2$ であったのに対し、純亜鉛の試作品の腐食減量は最小値で $9.5 mg/cm^2$ であった。硬度については極端に劣っているとは言えないが、腐食減量は大幅に劣っている。鉛を添加することが大きな効果を奏しているわけである。

【0014】【インジウムを添加した亜鉛基合金による試作評価】 純亜鉛にインジウムを微量添加した亜鉛基

4

金により先の例と同じ単一形マンガン電池用の負極亜鉛缶を前記のプロセスで製作し、前記（a）および（b）の方法でビッカース硬度と腐食減量を測定した。その結果、インジウムの添加量が 0.0010 重量%の試作品では、硬度は HV39.5、腐食減量は $8.02 mg/cm^2$ となり、前記の純亜鉛製のものより向上した。しかし、前記熱間圧延工程③で製作された板状体の両側部分に若干のヒビ割れが生じた（その後の成缶工程にはあまり支障のない程度であった）。

【0015】そこで、インジウムの添加量を 0.0040 重量%に増やしたものを、さらに 0.0100 重量%に増やしたもので試作してみた。この場合、材料（インジウムを含む亜鉛基合金）の圧延加工性が著しく低下し、熱間圧延工程③では正常に圧延することができず、材料が粉々に破壊してしまった。

【0016】【発明の目的】 この発明の目的は、環境上有害とされる鉛、カドミウム、水銀を添加せずに良好な耐食性と機械的強度を有する負極亜鉛缶及びその製造方法を提供するものである。

【0017】

【課題を解決するための手段】 第 1 の発明の負極亜鉛缶は、インジウムを 0.004~0.800 重量%含有するとともに、ジルコニウムを 0.002~0.500 重量%含有し、かつ水銀やカドミウムおよび鉛といった有害物質を有意に含有していない亜鉛基合金からなる。

【0018】第 2 の発明の負極亜鉛缶は、インジウムを 0.004~0.800 重量%含有するとともに、ジルコニウムを 0.003~0.500 重量%含有し、さらにアルミニウムを 0.001~0.150 重量%含有し、かつ水銀やカドミウムおよび鉛といった有害物質を有意に含有していない亜鉛基合金からなる。

【0019】第 3 の発明の負極亜鉛缶は、インジウムを 0.004~0.800 重量%含有するとともに、ジルコニウムを 0.003~0.500 重量%含有し、さらにシリコンを 0.001~0.200 重量%含有し、かつ水銀やカドミウムおよび鉛といった有害物質を有意に含有していない亜鉛基合金からなる。

【0020】第 4 の発明の負極亜鉛缶は、インジウムを 0.004~0.800 重量%含有するとともに、ジルコニウムを 0.003~0.500 重量%含有し、さらにニッケルを 0.002~0.270 重量%含有し、かつ水銀やカドミウムおよび鉛といった有害物質を有意に含有していない亜鉛基合金からなる。

【0021】第 5 の発明は、亜鉛材料を溶解し、引き続いて鋳造、熱間圧延、ペレット打ち抜き、インパクト成型の工程を経て乾電池用の負極亜鉛缶を製造する方法において、該亜鉛材料として純亜鉛にインジウムを 0.004~0.800 重量%及びジルコニウムを 0.002~0.500 重量%含有し、かつ水銀やカドミウムおよび鉛といった有害物質を有意に含有していない亜鉛基

(4)

特開平 8-17425

5

金を用い、該熱間圧延を $270\sim 370^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で行うことを特徴としている。

【0022】

【作用】以下に説明する多数の比較試験結果から分るように、純亜鉛にインジウムを添加することで耐食性が向上するが、圧延加工性が低下する傾向を示す。しかし、インジウムに加えてジルコニウムを前記の割合で添加することで、圧延加工性の低下を防ぐことができる。この場合、熱間圧延温度を $270\sim 370^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で行うことによって、インジウムの添加量を増やすことができる。また、インジウムとジルコニウムに加えてアルミニウムまたはシリコンまたはニッケルを前記の割合で添加することで、インジウムの添加量をさらに増やしても（耐食性がさらに向上する）、圧延加工性の低下が抑制される。その結果、目標値である硬度 40HV 以上、腐食減量 $7.0\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下を達成することができる。

【0023】

【実施例】亜鉛純度が 99.9986 重量%の純亜鉛地金を原料とし（不可避の不純物は考慮しない）、この純亜鉛に対して以下の割合で微量金属を添加し、前述した製造プロセスで単一形マンガン電池用の負極亜鉛合金を製作する。そして各試作品について、先に詳述した（a）および（b）の方法にしたがってピッカース硬度*

【試験例1】

純亜鉛にInを 0.050 重量%添加するとともにZrをX重量%添加する。

熱間圧延温度 250°C 。

添加量（wt%）と硬度（HV）、腐食減量（ mg/cm^2 ）、圧延時の加工性の関係を示す。

Zr (wt%)	0.000	0.002	0.003	0.010	0.050	0.100	0.500	0.550
硬度 (HV)	—	—	41.9	43.7	44.2	44.5	45.2	46.1
腐食減量	—	—	0.91	1.32	1.78	2.40	4.82	7.41
加工性	×	△/×	△	○/△	○/△	○/△	○	○

← 実用的範囲 →

【試験例1のコメント】

Zrを添加により圧延時の割れの発生が防止されるようになった。また、硬度も向上する。ただし、 0.500 重量%より多く添加すると耐食性を損なう。

【表2】

6

*（HV）と腐食減量（ mg/cm^2 ）とを測定した。また、同時に前記の熱間圧延工程③での加工性についての評価をつぎのように行った。

【0024】熱間圧延工程③では、図1に示すような、幅 10 数 cm で厚さ 5mm 程度の板状体1を得るのであるが、材料の圧延加工性が悪いと、板状体1の両側寄りの部分にヒビ割れ2を発生する。ヒビ割れ2が長くて多くなるほど材料の加工性が悪いと言える。前述したインジウムを多く添加した試作品のように、材料の加工性が極端に悪くなると、板状体1を形成することができなくなり、材料が粉々に破壊してしまう。

【0025】以下の多数の試験例の表においては、この圧延加工性についてつぎのように5段階に評価して記入している。

「○」…ヒビ割れの発生はなく、きわめて良好。

「○/△」…ヒビ割れ2の長さは板状体1の幅の 1% 以内であり、良好。

「△」…ヒビ割れ2の長さは板状体1の幅の 3% 以内であり、ほぼ良好。

「△/×」…ヒビ割れ2の長さが板状体1の幅の 3% を超え、不良。

「×」…材料が粉々に破壊し、圧延不能。

【0026】

【表1】

(5)

特開平 8-17425

7
[試験例 2]

8

純亜鉛に Zr を 0.050 重量%、In を X 重量% 添加する。熱間圧延温度 250℃。
添加量 (wt%) と硬度 (Hr)、腐食減量 (mg/cm²)、圧延時の加工性の関係を示す。

In (wt%)	0.003	0.004	0.010	0.050	0.100	0.200	0.500	0.550
硬度 (Hr)	44.3	44.5	44.1	44.2	44.6	44.9	44.5	—
腐食減量	7.04	5.92	3.09	1.78	1.16	0.92	0.81	—
加工性	○	○	○	○/△	○/△	△	△	△/×

————— 実用的範囲 —————

[試験例 2 のコメント]

In の添加により耐食性が大幅に向上する。ただし、0.500 重量% より多量の添加すると圧延時に割れを生じて加工性を損なう。

上記試験例 1 及び試験例 2 は、熱間圧延温度を従来一般的な 250℃ で行ったものであるが、この熱間圧延温度を従来よりも上昇させると、加工性が向上し、In の添加量を更に増やせることが知得された。

【0027】上記の知得に基づき、純亜鉛に Zr を 0.20 重量% 添加した条件下で In を 0.60～0.90 *

* 重量% の組成範囲で変化させ、圧延温度をパラメータとして圧延を行った結果を以下に試験例 3～6 として示す。

【0028】

【表 3】

[試験例 3]

純亜鉛に In を 0.60 重量%、Zr を 0.20 重量% 添加する。

試料の温度 (℃)	200	250	270	300	350	370	400
硬度 (Hr)	—	—	44.6	44.7	44.7	44.8	—
腐食減量	—	—	0.94	0.93	0.92	0.92	—
加工性	△/×	△/×	△	○	○	○/△	×

————— 実用的範囲 —————

【表 4】

30

[試験例 4]

純亜鉛に In を 0.70 重量%、Zr を 0.20 重量% 添加する。

試料の温度 (℃)	200	250	270	300	350	370	400
硬度 (Hr)	—	—	44.7	44.8	44.7	44.8	—
腐食減量	—	—	0.91	0.88	0.86	0.88	—
加工性	×	△/×	△	○/△	○	○/△	×

————— 実用的範囲 —————

【表 5】

(6)

特開平 8-17425

9

10

【試験例 5】

純亜鉛に In を 0.80 重量%、Zr を 0.20 重量%添加する。

試料の温度 (°C)	200	250	270	300	350	370	400
硬度 (Hv)	—	—	44.3	44.3	44.4	44.6	—
腐食減量	—	—	0.83	0.82	0.80	0.80	—
加工性	×	×	△	△	○/△	△	×

← 実用的範囲 →

【表 6】

【試験例 6】

純亜鉛に In を 0.90 重量%、Zr を 0.20 重量%添加する。

試料の温度 (°C)	200	250	270	300	350	370	400
硬度 (Hv)	—	—	—	—	—	—	—
腐食減量	—	—	—	—	—	—	—
加工性	×	×	×	×	×	×	×

上記試験例 3～6 から明らかなように、熱間圧延温度が 250℃ の場合には、In の添加量は最大でも 0.50 重量%であったが（試験例 2）、熱間圧延温度を 270℃～370℃ に上昇させた場合には、In の添加量を 0.80 重量%まで増加させても加工性、硬度、腐食減量の全てにおいて実用的効果を得ることができた。

【0029】尚、上記試験例 3～6 は熱間圧延温度を従来例より高温とした場合において、Zr の添加量を 0. *

【試験例 7】

純亜鉛に In を X 重量%、Zr を 0.05 重量%添加する。熱間圧延温度 350℃

In (wt%)	0.003	0.004	0.010	0.050	0.200	0.500	0.800	0.850
硬度 (Hv)	42.8	43.0	43.0	43.7	44.5	44.7	44.4	—
腐食減量	8.33	5.16	2.75	1.78	0.94	0.83	0.75	—
加工性	○	○	○	○	○	○/△	△	△/×

← 実 用 的 範 囲 →

【表 8】

【試験例 8】

純亜鉛に Zr を X 重量%、In を 0.050 重量%添加する。

熱間圧延温度 350℃

Zr (wt%)	0.001	0.002	0.003	0.010	0.050	0.100	0.500	0.550
硬度 (Hv)	—	40.8	41.6	43.3	43.7	44.0	44.5	45.3
腐食減量	—	0.78	0.95	1.29	1.78	2.35	4.60	7.24
加工性	△/×	△	○/△	○/△	○	○	○	○

← 実 用 的 範 囲 →

上記試験例 7 及び 8 から明らかなように、熱間圧延温度を従来（200～250℃）より上昇させることによ

り、純亜鉛に In を 0.004～0.80 重量%及び Zr を 0.002～0.50 重量%添加して、硬度、腐食

(7)

特開平 8-17425

11

12

減量、加工性に優れたマンガン乾電池用の亜鉛缶を製造 * 【0031】

することができる。 * 【表9】

【試験例9】

純亜鉛に In を 0.800 重量%、Zr を 0.050 重量% 添加するとともに
Al を X 重量% 添加する。熱間圧延温度 250℃。

添加量 (wt%) と硬度 (Hv)、腐食減量 (mg/cm²)、圧延時の加工性の関係を示す。

Al (wt%)	0.000	0.001	0.005	0.010	0.050	0.100	0.150	0.200
硬度 (Hv)	—	44.8	45.4	46.6	46.9	47.5	48.2	48.8
腐食減量	—	0.76	0.73	0.45	0.61	1.11	5.94	7.11
加工性	×	△	△	○/△	○/△	○	○	○

————— 実用的範囲 —————

【試験例9のコメント】

Al の添加によって In をより多く添加した組成域でも圧延時の割れが防止される。また硬度も向上する。ただし、0.150 重量% より多量の添加で耐食性を損なう。

【表10】

【試験例10】

純亜鉛に In を X 重量%、Zr を 0.050 重量% 添加するとともに Al を
0.050 重量% 添加する。熱間圧延温度 250℃。

添加量 (wt%) と硬度 (Hv)、腐食減量 (mg/cm²)、圧延時の加工性の関係を示す。

In (wt%)	0.003	0.004	0.010	0.050	0.100	0.500	0.800	0.850
硬度 (Hv)	46.1	46.3	46.4	46.3	46.6	46.8	46.9	—
腐食減量	7.10	6.24	8.13	1.92	1.23	0.97	0.61	—
加工性	○	○	○	○	○/△	○/△	○/△	△/×

————— 実用的範囲 —————

【試験例10のコメント】

Al の添加によって In をより多く添加した組成域でも圧延時の割れが防止され、In の添加が 0.800 重量% まで加工が可能になり、耐食性が向上する。

【表11】

【試験例11】

純亜鉛に In を 0.800 重量%、Zr を 0.050 重量% 添加するとともに
Si を X 重量% 添加する。熱間圧延温度 250℃。

添加量 (wt%) と硬度 (Hv)、腐食減量 (mg/cm²)、圧延時の加工性の関係を示す。

Si (wt%)	0.000	0.001	0.005	0.010	0.050	0.100	0.200	0.250
硬度 (Hv)	—	44.5	44.3	44.3	44.5	44.3	44.4	44.8
腐食減量	—	0.75	0.64	0.59	0.71	3.52	6.81	7.21
加工性	×	△	△	○/△	○/△	○	○	○

————— 実用的範囲 —————

【試験例11のコメント】

Si の添加によって In をより多く添加した組成域でも圧延時の割れが防止される。ただし、0.200 重量% より多くの添加で耐食性を損なう。

【表12】

(8)

特開平 8-17425

13

14

【試験例 12】

純亜鉛に In を X 重量%、Zr を 0.050 重量% 添加するとともに Si を 0.050 重量% 添加する。熱間圧延温度 250℃。

添加量 (wt%) と硬度 (Hv)、腐食減量 (mg/cm²)、圧延時の加工性の関係を示す。

In (wt%)	0.003	0.004	0.010	0.050	0.100	0.500	0.800	0.850
硬度 (Hv)	44.1	44.3	44.2	44.4	44.4	44.7	44.5	—
腐食減量	7.11	5.91	3.00	1.57	1.14	0.91	0.71	—
加工性	○	○	○	○	○/△	○/△	○/△	△/×

← 実用的範囲 →

【試験例 12 のコメント】

Si の添加によって In をより多く添加した組成域でも圧延時の割れが防止され、In の添加が 0.800 重量% まで加工が可能になり、耐食性が向上する。

【表 13】

【試験例 13】

純亜鉛に In を 0.800 重量%、Zr を 0.050 重量% 添加するとともに Ni を X 重量% 添加する。熱間圧延温度 250℃。

添加量 (wt%) と硬度 (Hv)、腐食減量 (mg/cm²)、圧延時の加工性の関係を示す。

Ni (wt%)	0.000	0.001	0.002	0.010	0.050	0.100	0.270	0.300
硬度 (Hv)	—	—	44.0	44.7	44.4	44.3	44.5	44.7
腐食減量	—	—	0.81	0.76	0.68	1.01	5.96	7.32
加工性	×	△/×	△	△	○/△	○/△	○	○

← 実用的範囲 →

【試験例 13 のコメント】

Ni の添加によって In をより多く添加した組成域でも圧延時の割れが防止される。ただし、0.270 重量% より多量の添加で耐食性を損なう。

【表 14】

【試験例 14】

純亜鉛に In を X 重量%、Zr を 0.050 重量% 添加するとともに Ni を 0.050 重量% 添加する。熱間圧延温度 250℃。

添加量 (wt%) と硬度 (Hv)、腐食減量 (mg/cm²)、圧延時の加工性の関係を示す。

In (wt%)	0.003	0.004	0.010	0.050	0.100	0.500	0.800	0.850
硬度 (Hv)	44.4	44.6	44.8	44.4	44.7	44.8	44.4	—
腐食減量	7.09	6.01	2.98	1.51	0.97	0.89	0.68	—
加工性	○	○	○	○	○/△	○/△	○/△	△/×

← 実用的範囲 →

【試験例 14 のコメント】

Ni を添加によって In をより多く添加した組成域でも圧延時の割れが防止され、In の添加が 0.800 重量% まで加工が可能になり、耐食性が向上する。

なお上記実施例以外に、Zr と類似した性質を示す、Hf、V、Nb、Ta の添加でも試験例中における Zr のおよそ半分の効果であるが圧延時の割れを改善する。

【0032】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、この発明によれば、水銀やカドミウムおよび鉛といった有害物質を亜鉛に添加することを廃止し、代わりにインジウム、ジルコニウム、アルミニウム、シリコン、ニッケルといった安全性の高い金属を前記の組み合わせ・割り合いで添加

することで、従来の鉛添加の負極亜鉛缶と同等あるいはそれ以上の特性の負極亜鉛缶を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】熱間圧延工程でのヒビ割れ発生のおよそを示す概略図である。

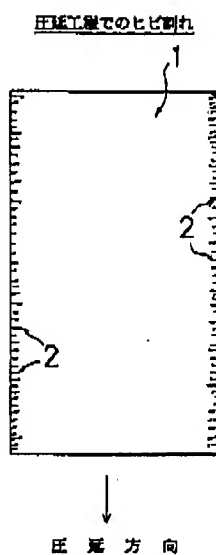
【符号の説明】

- 1 板状体
- 2 ヒビ割れ

(9)

特開平 8-17425

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 村越 光雄
東京都港区新橋 5 丁目 36 番 11 号 富士電気
化学株式会社内

(72)発明者 村田 千洋
東京都港区新橋 5 丁目 36 番 11 号 富士電気
化学株式会社内